

钛铁矿化学分析方法
第 3 部分：铝、钙、镁、钾、钠、锰、钛、铬、
锶、锌和钒量的测定 混合酸分解—电感耦合等
离子体原子发射光谱法
(报批稿)
编制说明

山东省地质科学研究院

2021 年 12 月 25 日

目 录

1、任务来源和编制过程	1
1.1 任务来源	1
1.2 编制过程	1
1.3 参加方法验证试验的单位	3
2、标准编制原则和确定标准主要内容的依据	4
2.1 标准编制主要原则	4
2.2 确定标准主要内容的依据	5
3、主要试验（或验证试验）的分析综述报告及技术经济论证	41
4、采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况	41
5、与有关的现行法律、法规和标准的关系	42
6、重大分歧意见的处理经过和依据	42
7、标准作为强制性和推荐性标准的建议	42
8、贯彻标准的要求和措施建议	42
9、废止现行有关标准的建议	42
10、其它应予说明的问题	42

钛铁矿化学分析方法

第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、锰、钛、铬、锶、锌和钒量的测定—电感耦合等离子体发射光谱法

编制说明

1、任务来源和编制过程

1.1 任务来源

本部分任务通过立项成为2016年国家重点研发计划中“国家质量基础的共性技术研究与应用”专项“典型产业链资源循环利用关键技术标准研究项目”（SQ2016YFZG020076）之“重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究”课题编号：2016YFF0201604。项目起止年限为2016年7月~2019年6月，是由中国标准化研究所牵头，项目负责人付允。课题由中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所牵头，课题负责人冯安生，任务承担单位为山东省地质科学研究院。

《钛铁矿化学分析方法》3个标准制定任务于2019年通过立项。第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、锰、钛、铬、锶、锌和钒量的测定—电感耦合等离子体发射光谱法，计划号为201913019。

本部分标准制定单位为山东省地质科学研究院。

1.2 编制过程

2016年7月，项目任务书及实施方案通过了国土资源部评审，开始实施阶段。

根据项目任务书和标准制定的工作程序，山东省地质科学研究院成立了标准起草工作组，项目组成员由多年从事岩矿测试分析工作的同志组成，具备丰富的专业知识和实践经验，对标准化相关知识进行过集中学习和研讨。项目组编制了项目工作方案，确定了标准框架和主要内容，制定了工作计划、进度安排和人员分工，并开始调研和试验验证工作。

项目组开展的主要工作如下：

钛铁矿分析国内外研究现状

2016年7月~12月，对钛铁矿化学分析相关的国内外有关国家标准、行业标准以及分析方法的文献资料进行收集和整理，对涉及到的行业标准、国际标准的分析流程、技术指标等进行了仔细分析和评判。

国内关于钛铁矿、钛铁矿精矿的分析方法：

有色金属行业中有对钛铁矿精矿中部分元素的测试方法：

第1部分：YS/T 360.1-2011 二氧化钛量的测定 硫酸铁铵滴定法

第2部分：YS/T 360.2-2011 全铁量的测定 重铬酸钾滴定法

第3部分：YS/T 360.3-2011 氧化亚铁量的测定 重铬酸钾滴定法

第4部分：YS/T 360.4-2011 氧化铝量的测定 EDTA 滴定法

第5部分：YS/T 360.5-2011 二氧化硅量的测定

第6部分：YS/T 360.6-2011 氧化钙、氧化镁、磷量的测定 等离子体发射光谱法。

1993年5月，地质矿产部颁布的《岩石和矿石分析规程》中<钒钛磁铁矿石分析规程>（DZG 93-07），主要测定元素为钛、全铁、亚铁、钒、铬、锰、铜、钴、镍、磷、硫、二氧化硅、三氧化二铝、钙和镁、钾和钠、吸附水、化合水等。该分析规程规定了钒钛磁铁矿石中部分元素的测定，主要是经过化学手段分离后采用重量法、容量法、比色法等经典化学分析方法，或是用原子吸收光谱法等分析仪器进行单元素逐个分析测定。

国外只查到日本的工业标准 JIS M8301-1997《钛矿石的化学分析》和澳大利亚的国家标准 AS 4614.1-1999（钛铁矿分析方法 第1部分：钛含量的确定 滴定法）。

目前国内外未查到钛铁矿矿石中各元素的标准分析方法。

多年来各地质实验室在钛铁矿的测试分析方面积累了丰富的经验，共查到钛铁矿矿石中钛、铝、钙等元素分析测试 25 篇^[1~25]，形成了一些测试技术的方法，可为钛铁矿主量、微量元素的分析测试研究提供良好借鉴，配合地质找矿取得一定的效果。随着各实验室现代大型分析仪器的配备，地质样品中主量、微量元素的测试分析也逐渐向大型仪器分析转移，电感耦合等离子体发射光谱仪在地质样品分析测试中的开发应用，极大地提高了分析检测工作效率。电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）因其测定范围广泛，既可测定微量成分又可测定常量成分，已成为矿石分析中多元素同时测定的最有力的手段。

但是，目前有关钛铁矿中 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 、 Cr 、 Sr 、

Zn 和 V 等主量、次量成分-电感耦合等离子体同时测定的方法还未见报道。

(2) 方法试验验证

2017 年 1 月~12 月完成了分析方法的试验验证工作,包括样品前处理方法研究,仪器测定条件的优化,方法适用范围,方法检出限、实验室内方法精密度和准确度等各项指标的确定,编制了标准方法草案。

(3) 实验室间精密度协作试验

按照 GB/T6379.1-2004 的要求,2018 年 1 月选择了 9 家有相关测试经验的并且有资质的实验室发放了协作试验样品进行精密度协作试验。2018 年 7 月至 10 月对 9 家提交的实验数据按照国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2-2004)的要求,进行统计分析(Grubbs 检验、h 统计检验、k 统计检验、Cochron 检验等),对部分离群数据进行复检,确定分析方法的重复性限(r)和再现性限(R)。

(4) 征求意见

2018 年 10 月将研制的钛铁矿 3 种分析方法的标准初稿进行内部讨论修改,形成标准方法文本征求意见稿和标准编制说明。

2018 年 11 月,将钛铁矿 3 种分析方法的标准征求意见稿及标准征求意见稿编制说明,采用发放征求意见函的方式,发给相关单位广泛征求意见,共发出 30 份。根据征求的各单位反馈意见,对标准材料进行修改,并形成征求意见汇总处理表。

(5) 形成送审稿

在征求意见的基础上,根据专家意见进行了修改,形成了送审稿。

(6) 形成报批稿

2019 年 6 月 21 日至 23 日,全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会(SAC/TC93/SC4)组织委员(名单附后)在北京召开标准审查会,会上专家提出了不少建设性意见,在修改期间,结合 GB/T 1.1-2020 新要求,修改后形成了报批稿。

1.3 参加方法验证试验的单位

- (1) 山东省地质科学研究所(国土资源部济南矿产资源监督检测中心);
- (2) 陕西省地质矿产实验研究所(国土资源部西安矿产资源监督检测中心);
- (3) 安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心);

- (4) 河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）；
- (5) 吉林省地质矿产研究所（国土资源部长春矿产资源监督检测中心）；
- (6) 浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）；
- (7) 中南冶金地质研究所；
- (8) 山东省物探院实验室；
- (9) 山东省冶金勘查局测试中心。

1.4 主要编制人员情况

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	王卿	本科	应用化学	研究员	24	参与制定课题任务书、编写专题实施方案、指导方法研究、组织方法精密度协作试验与数据统计分析、编写标准文本及编制说明、并修改定稿。
2	夏传波	硕士	应用化学	高级工程师	9	参与制定课题任务书、编写专题实施方案、指导方法研究、组织方法精密度协作试验。。
3	赵伟	博士	无机化学	高级工程师	12	参与制定课题任务书、编写专题实施方案、指导方法研究、组织方法精密度协作试验与数据统计分析、编写标准文本及编制说明、并修改定稿。
4	刘耀华	本科	岩矿测试	研究员	34	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
5	姜云	本科	岩矿测试	高级工程师	17	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
6	钱惠芬	硕士	岩矿测试	高级工程师	20	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
7	吕振生	本科	岩矿测试	研究员	35	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
8	张伟	硕士	材料科学	高级工程师	5	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
9	田兴磊	博士	环境科学	高级工程师	4	负责方法试验研究、参与方法验证工作。
10	郑建业	硕士	高分子材料	工程师	16	负责方法试验研究、参与方法验证工作。

2、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

2.1 标准编制主要原则

分析方法标准编制的主要原则是分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析方法技术比较先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高工作效率并尽量降低使用成本。标准分析方法同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

在筛选拟定分析方法前，对国内外有关钛铁矿的分析方法进行了充分的调研；通过大量的条件对比试验，确定分析方法的技术要求，使编制的标准具有可复现性和可证实性，所确定标准方法的检出限满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》（DZ/T 0130-2006）要求；最后在标准编制过程中，严格按照《测量方法与结果的准确度（正准确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2-2004）组织方法验证试验；按照《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）编写标准文本，确保编制标准的规范性。

2.2 确定标准主要内容的依据

2.2.1 分析方法选择依据

目前，钛铁矿中 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 、 Cr 、 Sr 、 V 和 Zn 等主量、次量成分的分析往往采用与之相近的钒钛磁铁矿分析方法，一般采用容量法、比色法或原子吸收法^[4]完成，虽然具有所需设备简单、分析结果准确等优点，但一般操作繁琐，周期长，成本高，化学试剂用量大，不能进行多元素的同时测定。

钒钛磁铁矿研究的方法较多比如梁中等^[6,7,8,9]，但钛铁矿分析方法研究的文献较少，特别是多元素的同时测定。

电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）能对多元素进行同时测定，具有灵敏度高、检出限低和动态线性范围宽、分析速度快等优点，在地质分析领域得到广泛应用，成为现代地矿分析实验室重要的多元素分析手段。

国外钛矿石分析标准 JIS M8311-1997 采用无水 Na_2CO_3 和 Na_2O_2 混合溶矿，电感耦合等离子体发射光谱法测定了 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 V 和 Cr 等主、次量成分。对于 ICP-AES 分析而言，测定样品盐分含量至关重要。由于采用 Na_2CO_3 和 Na_2O_2 熔融会引入大量碱金属离子，造成溶液盐分过高，测定过程容易堵塞雾化器，引入基体干扰多，空白值也较高，造成检出限高。

本方法通过实验考察了敞开 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 溶矿和敞开 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$

溶矿，进行结果比对，发现敞开 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 溶矿 TiO₂ 含量高 (>10%) 时和 Cr 结果偏低，其它分析项目结果基本一致；又进行敞开 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿和密闭压力 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿进行结果比对，结果表明敞开 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿和密闭压力 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿，待分析成分结果基本一致。实验结果见表 3。所以本方法选择 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 敞开四酸溶矿法进行样品分解，ICP-AES 法测定 Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、MnO、TiO₂、Cr、Sr、Zn 和 V 等多种成分，实现了样品的多元素同时测定，消除了大量盐类对于测定的影响，降低了测定检出限。本方法样品制备操作简便，成本低廉，工作效率高，易于推广，适合于大批量样品多元素的同时测定。

2.2.2 确定标准主要内容的依据

2.2.2.1 试料分解方法的选择

方法一（敞开 HClO₄）：准确称取试料 0.1000g（精确至 0.0001g），置于 30ml 聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，加入 5mL 盐酸，盖上坩埚盖，将坩埚放在控温电热板上，控温为 120℃，分解试样 0.5 小时，再加入 3mL 硝酸，继续在控温电热板上分解试样 1 小时，关闭电源，放置过夜。开启控温电热板，揭去坩埚盖，加入 6mL 氢氟酸，1mL 高氯酸，控温 150℃分解试料 2 小时；升温至 230℃，继续分解试样至白烟几乎冒尽，取下稍冷，再加入 1mL 高氯酸，冲洗内壁，继续分解试样至白烟几乎冒尽。取下聚四氟乙烯坩埚，加入 5.0 mL 王水（1+1），放在电热板上加热复溶约 5 分钟后，用去离子水冲洗坩埚内壁，继续加热复溶约 10 分钟。将溶液冷却至室温，转移至 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用去离子水稀释至刻度、摇匀，放置过夜。用于测量 K₂O、Na₂O、Cr、Sr、V、Zn 等成分。准确吸取 10mL 溶液，于 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用 10%王水定溶至刻度，摇匀。用于测量 Al₂O₃、CaO、MgO、TiO₂、MnO 等成分。

方法二（敞开 H₂SO₄）：准确称取试料 0.1000g（精确至 0.0001g），置于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，加入 5mL 盐酸，盖上坩埚盖，将坩埚放在控温电热板上，控温为 120℃，分解试样 0.5 小时，再加入 3mL 硝酸，继续在控温电热板上分解试样 1 小时，关闭电源，放置过夜。开启控温电热板，揭去坩埚盖，加入 6mL 氢氟酸，1mL 硫酸（1+1），控温 150℃分解试料 2 小时；升温至 230℃，继续分解试样至白烟几乎冒尽，再加入 1mL 硫酸（1+1），冲洗内壁，继续分解试样至白烟几乎冒尽。取下聚四氟乙烯坩埚，加入 5.0mL 王水（1+1），放在电热板上加热复溶约 5 分钟后，用去离

子水冲洗坩埚内壁，继续加热复溶约 10 分钟。将溶液冷却至室温，转移至 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用去离子水稀释至刻度、摇匀，放置过夜。用于测量 K_2O 、 Na_2O 、Cr、Sr、V、Zn 等成分。准确吸取 10mL 溶液于 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用 10%王水定溶至刻度，摇匀。用于测量 Al_2O_3 、CaO、MgO、 TiO_2 、MnO 等成分。

方法三（密闭 H_2SO_4 ）：准确称取试料 0.1000g（精确至 0.0001g），置于封闭溶样器的 Teflon 中,加入 3ml 氢氟酸，3ml 盐酸，1ml 硝酸，1ml 硫酸（1+1），盖上 Teflon 盖，装入钢套中，拧紧。将溶样器放入烘箱中，于 180℃保温 24h,取出。冷却后开盖，取出 Teflon 内罐，在电热板上加热至白烟冒至尽干，再补加 1ml 硫酸（1+1），用去离子水冲洗内壁，继续分解试样至白烟几乎冒尽。加入 5.0 mL 王水（1+1），盖上 Teflon 盖，于 120℃保温 30 分钟,取下，冷却后开盖，转入 30ml 聚乙烯坩埚中，放在电热板上加热复溶约 5 分钟后，用去离子水冲洗坩埚内壁，继续加热复溶约 10 分钟。将溶液冷却至室温，转移至 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用去离子水稀释至刻度、摇匀，放置过夜。用于测量 K_2O 、 Na_2O 、Cr、Sr、V、Zn 等成分。准确吸取 10mL 溶液于 25ml 聚乙烯塑料瓶中，用 10%王水定溶至刻度，摇匀。用于测量 Al_2O_3 、CaO、MgO、 TiO_2 、MnO 等成分。

方法四（碱熔 Na_2O_2 ）：准确称取试料 0.2000g（精确至 0.0001g），放入 20mL 刚玉坩埚中，加入一勺 Na_2O_2 （约 1.5g），搅匀，再覆盖一层 Na_2O_2 。放入已预先升温至 700℃的马弗炉中，熔融大约 15min，取出稍冷，放入预先盛有 100mL 热水的 150mL 烧杯中，洗出坩埚，并按顺序排好，滴入 5 滴无水乙醇，加热煮沸约 3min 以赶尽 H_2O_2 ,冷却后，转入 100mL 容量瓶中，定容，摇匀。上清液用来测定 Cr 和 V。将溶液过滤，用 2%NaOH 洗涤容量瓶 3~4 次和残渣 7~8 次。沉淀用近沸的 HCl（1+1）分次溶解于原容量瓶中，并用近沸的 HCl（1+1）冲洗对应的坩埚，将滤纸洗至 Fe^{3+} 的黄色后，用 HCl（1+1）定容，摇匀。此溶液用于测定 CaO、MgO、MnO、 TiO_2 等。

表 2 不同样品分解方法测试结果的比较

样品	分解方法	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	Na_2O	TiO_2
		10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
GBW07838	敞开	5.21	13.74	8.83	0.24	0.31	0.55	8.74
	敞开	5.22	13.53	8.56	0.23	0.33	0.54	8.79
	密闭	5.20	13.67	8.65	0.25	0.33	0.55	8.71
	碱溶	/	13.58	8.54	/	0.31	/	8.84
	标准值	5.19	13.86	8.79	0.23	0.32	0.54	8.96
GBW07839	敞开	4.20	3.81	19.21	0.020	0.28	0.11	2.94
	敞开	4.25	3.89	19.47	0.022	0.27	0.12	2.86
	密闭	4.23	3.83	19.29	0.021	0.28	0.11	2.96
	碱溶	/	3.81	19.21	/	0.26	/	2.85

	标准值	4.23	3.86	19.4	0.021	0.28	0.12	2.95
GBW07840	敞开	6.38	0.97	3.01	0.031	0.22	0.061	11.25
	敞开	6.57	0.95	2.98	0.032	0.24	0.061	12.78
	密闭	6.70	0.96	2.94	0.031	0.23	0.059	12.87
	碱溶	/	0.96	2.98	/	0.23	/	12.87
	标准值	6.73	0.98	3.05	0.030	0.24	0.063	12.91
GBW07841	敞开	2.19	6.65	2.74	0.17	0.62	0.41	18.78
	敞开	2.30	6.64	2.87	0.18	0.61	0.41	20.29
	密闭	2.28	6.77	2.87	0.18	0.62	0.40	20.37
	碱溶	/	6.58	2.80	/	0.60	/	19.99
	标准值	2.21	6.69	2.88	0.17	0.62	0.39	19.83
GBW07842	敞开	3.74	10.18	5.71	0.22	0.53	0.51	15.73
	敞开	3.71	10.29	5.75	0.22	0.54	0.50	16.39
	密闭	3.80	10.34	5.68	0.22	0.55	0.51	16.23
	碱溶(Na_2O_2)	/	10.19	5.63	/	0.53	/	15.92
	标准值	3.68	10.32	5.78	0.21	0.53	0.49	16.13

续表 2 不同样品分解方法测试结果的比较

样品	分解方法	Cr	V	Sr	Zn			
		10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}			
GBW07838	敞开	50.1	683	339	270			
	敞开	49.5	687	338	272			
	密闭	49.4	690	336	269			
	碱溶(Na_2O_2)	48.0	687	/	/			
	标准值	47.4	681	334	267			
GBW07839	敞开	845	298	54	395			
	敞开	919	302	55	386			
	密闭	924	305	56	382			
	碱溶	908	307	/	/			
	标准值	916	303	53.5	390			
GBW07840	敞开	0.39	0.31	47.2	501			
	敞开	0.40	0.32	46.3	488			
	密闭	0.41	0.33	46.5	499			
	碱溶	0.40	0.31	/	/			
	标准值	0.42*	0.33*	47.0	493			
GBW07841	敞开	84	1401	312	165			
	敞开	83	1398	318	163			
	密闭	85	1445	315	164			
	碱溶(Na_2O_2)	87	1314	/	/			
	标准值	82.1	1326	308	162			
GBW07842	敞开	59.6	889	340	220			
	敞开	59.8	903	348	214			
	密闭	60.2	905	350	217			
	碱溶(Na_2O_2)	59.1	907	/	/			
	标准值	58.2	902	340	212			

由表 2 可见, 采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 敞口溶矿、 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 敞口溶矿和密闭压力 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 三种溶矿方法, 对测定结果与标准值进行对比。结果显示: $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 敞口溶矿、 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 敞口溶矿和 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 密闭压力溶矿中被测元素除 TiO_2 和 Cr 外其它元素分析结果与标准值基本一致; 而采用 HClO_4 溶矿中 Ti 易水解生成沉淀, 沉淀一旦生成即使用浓王水也难以提取; Cr 结果偏低, 因生成的氯化铬酰高温易挥发的原因。采用碱溶 (Na_2O_2) 溶矿, 待测成分结果与标准值进行对比, 结果满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130-2006) 要求。由于碱溶 (Na_2O_2) 由于盐分含量高, 基体影响严重, 容易造成喷雾器堵塞, 不适合大批量测定; 密闭压力 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 溶矿流程长, 操作繁琐, 故选择 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 敞口溶矿。

2.2.2.2 检测条件的确定 (仪器参考工作条件的选择)

(1) 仪器的最佳化 ICP 仪器工作参数中，ICP 射频功率、雾化气流量（压力）、辅助气流量、观测高度、泵速等因素均会影响测定结果，因此测定前需要对仪器进行最佳化条件实验。

a) ICP 射频功率：增加射频功率，谱线强度增加，同时背景强度也增加；射频功率增加到一定程度，谱线背景增加较快，因此射频功率对不同谱线均有最佳值，信背比均有极大值(图 1)。各谱线受功率的影响也不尽相同，实际上在低功率下有利于获得更好的检测下限，但受基体的影响较大，采用大功率可减轻基体的影响，但信背比及检出限受损。由于方法是多元素同时测定，所以只能取折衷条件。

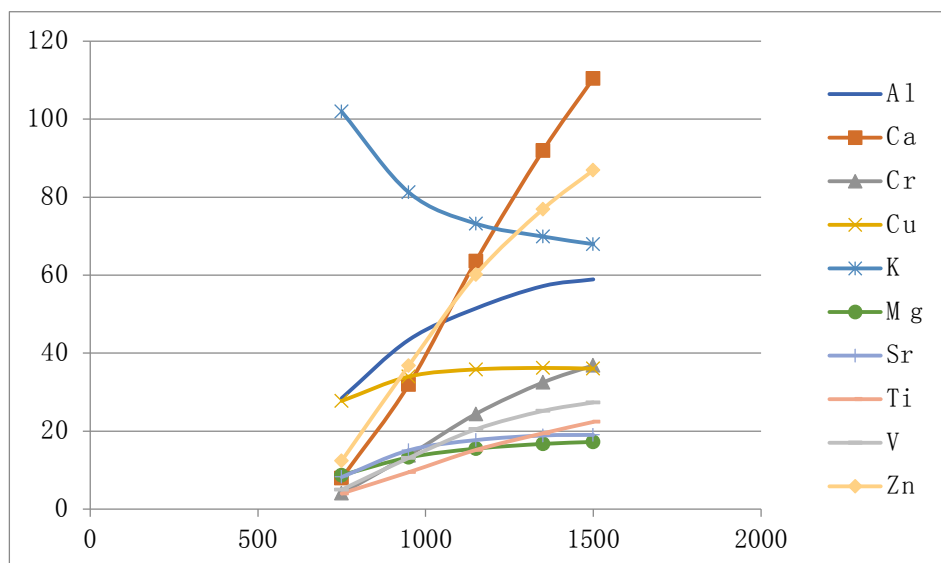


图 1 RF 功率与谱线强度的关系

b) 雾化气流量（压力）：一定限度内，增大雾化器压力，雾化气流量增大，使进入 ICP 炬中的试样量加大，谱线强度随之增大；另一方面雾化器压力增大及雾化气流量的加大，会引起轴向通道内温度降低，被测元素在 ICP 炬中滞留时间减少，导致谱线强度的降低。因此对谱线强度及信背比来说，雾化气压力及雾化气流量均有最佳值(图 2)。不同元素要求的雾化气压力不一样，原子线要求的雾化器压力比离子线大。

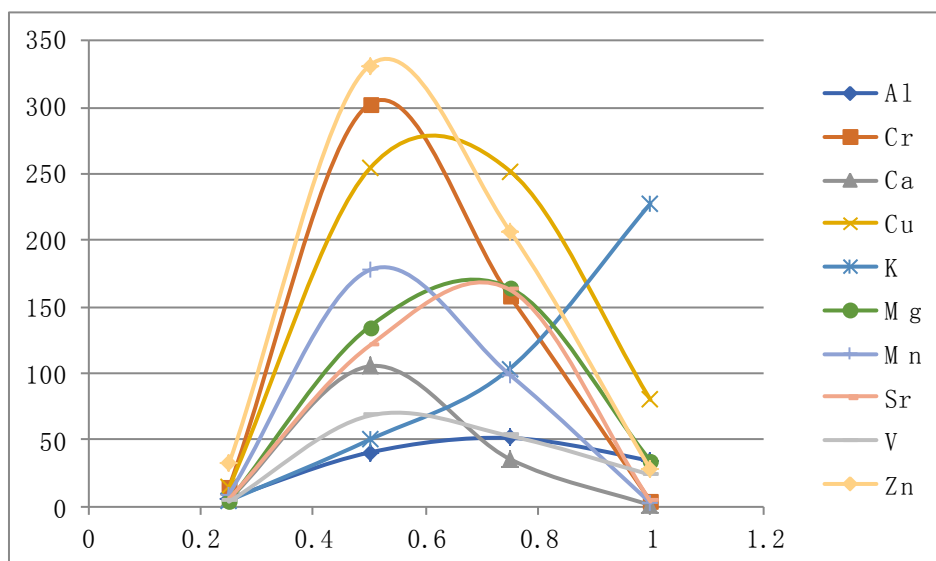


图 2 雾化气流量（压力）与谱线强度的关系

c) 辅助气流量：不同的元素受辅助气流量的影响是不同的，大多数元素随着辅助气流量的增加，谱线强度逐渐降低，但易激发的元素随着辅助气流量的增加，谱线强度逐渐升高（图 3），考虑到多元素同时测定，本法取折衷条件。

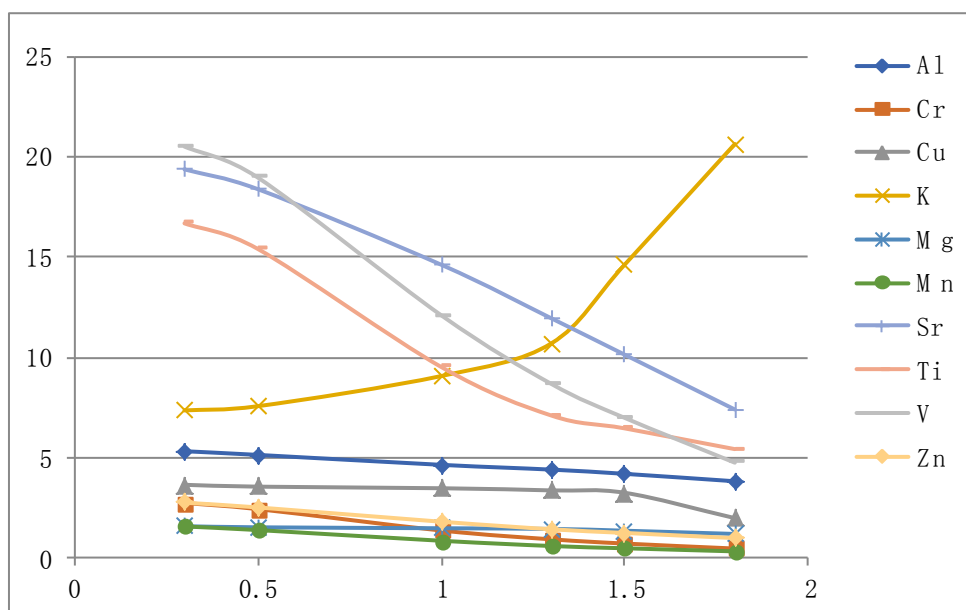


图 3 辅助气流量与谱线强度的关系

d) 观测高度：由于 ICP 光源温度、电子密度和背景发射都随观测高度的变化而变化，具有不同标准温度的元素及谱线最佳观测高度也将不同，谱线强度及信背比与观测高度的关系曲线会出现峰值（图 4）。通常，难挥发及难激发的元素宜采取较高的观测高度，而易挥发的元素采取较低的观测高度。通过调节辅助气流量来调节火焰高度，由于

方法是多元素同时测定，所以只能取折衷条件。

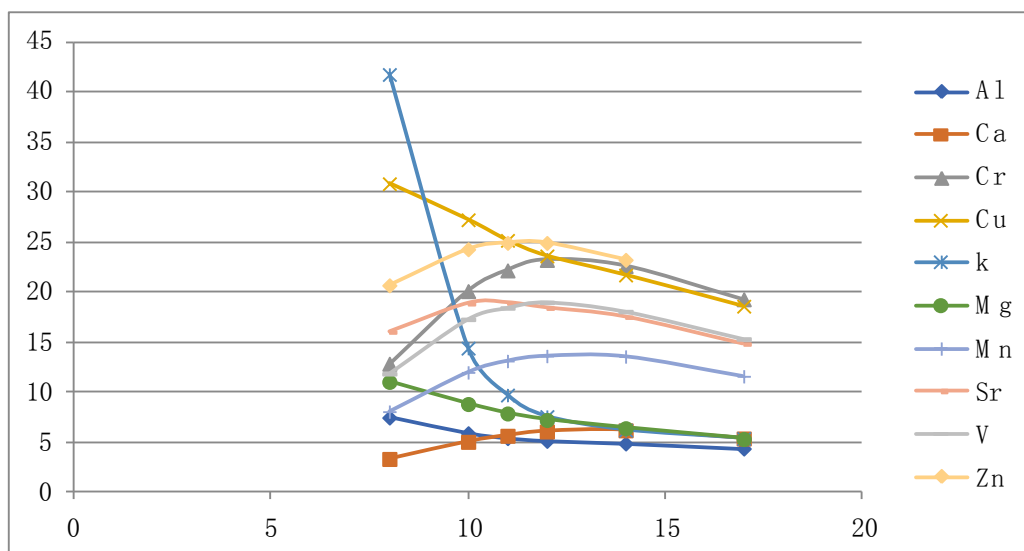


图 4 观测高度与谱线强度的关系

经条件试验，最终选定仪器工作条件见表 3。

表 3. 仪器工作条件

参 数	设定值	参 数	设定值
RF功率 (W)	1150	泵速(rpm)	50
辅助气流量 (L/min)	0.5	长波扫描时间(s)	5
雾化气流量 (L/min)	0.5	短波扫描时间(s)	15
观测高度 (cm)	12.0		

(2) 谱线的选择及干扰系数的确定

a) 元素分析中选用的谱线

单道扫描式 ICP 光谱仪和多道直读 ICP 光谱仪多采用一级和二级光谱的谱线，而在全谱直读 ICP-AES 法中采用的是各元素高级次的谱线。某些元素可能在同一波长存在不同级次的谱线，这些谱线的灵敏度也不同，因此全谱直读 ICP-AES 法谱线选择不仅要考虑波长，而且还要考虑谱线的级次，多数情况下靠近 CID 边缘 10 个（像素）的谱线强度通常较低，因而很少采用。此外，在谱线选择时，应选择无干扰或干扰尽可能少且灵敏度还能满足分析要求的谱线；同时还必须综合考虑的因素是该元素的检出限、共存元素对其干扰和该元素的线性范围；对主量元素主要考虑的是共存元素的干扰和线性范围、对微量和痕量元素主要考虑的是共存元素的干扰和检出限。经试验选定的各元素的分析波长及光谱级次见表 4。

表 4. 分析中选用的谱线及测定范围

元素	波长 (nm)	级次	谱线强度 ($\times 1000$)	背景扣除	
				左	右
Ti	283.216	118	70		15
Al	308.215	109	350	1	15
Ca	317.933	105	300	1	15
	445.589	75	6	5	15
Mg	277.669	121	10	1	14
K	766.491	44	90	4	15
Na	589.592	57	500	1	15
Mn	257.610	130	10000	1	12
V	292.402	115	1800	1	15
Sr	407.771	82	30000	1	15
Zn	213.856	157	3000	1,2	
Cr	267.716	125	1000	2	

b) 背景校正及干扰系数

对于 ICP 光谱仪来说, 基体匹配是最理想的, 但是由于样品之间的成分不同、样品与标准之间的成分不同、连续光谱以及谱线拖尾都可能导致背景干扰, 因此要得到正确的分析结果, 背景校正就显得非常重要。在选择背景位置时, 应遵循:

将背景位置定在尽可能平坦的区域 (无小峰)。

将背景位置定在离谱峰足够远的地方, 从而不受谱峰两翼的影响。

左背景、右背景以及左右背景强度的平均值尽可能与谱峰背景强度一致。

背景校正只消除样品基体的影响, 对于光谱干扰不起作用。光谱干扰分为谱线叠峰和谱翼干扰两种。

分别将 Ti、Fe、Ca、Mg 配制成 $\rho(\text{Ti})=100\mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{Fe})=100\mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{Ca})=100\mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{Mg})=100\mu\text{g/mL}$ 的单标溶液, 在本方法所选谱线处进行光谱扫描, 观察谱线强度及谱图情况, 结果没有发现有光谱干扰或谱翼干扰。

2.2.2.3 熔矿提取酸度实验

由于目前用于仪器分析的矿石多用王水提取, 故本方法也选用王水提取。用国家一级标准物质 GBW07841 按照本实验拟定的溶矿方法溶矿作酸度实验, 最后提取时加入王水 (1+1) 2.5ml、5ml、7.5ml、10ml, 配制成酸度分别为 5%、10%、15%、20% 的溶液。再分别移取 5 ml 溶液于一组聚乙烯瓶中, 再补加不同量的王水 (1+1) 配制成酸度均为 10% 的溶液, 上机测定。每个酸度平行做 4 份, 取平均值结果见表 5。

由表 5 可以看出采取敞口 H_2SO_4 溶矿，最后配制成的溶液酸度从 5%到 20%分析结果在允许误差范围内基本一致。故本法采用 10%的酸度。

表 5. 提取酸度实验

元素	5%	10%	15%	20%
TiO_2	19.67	19.58	19.87	19.71
Al_2O_3	2.24	2.25	2.23	2.22
CaO	6.62	6.61	6.64	6.61
MgO	2.67	2.64	2.69	2.67
K_2O	0.16	0.16	0.16	0.16
Na_2O	0.37	0.37	0.37	0.37
MnO	0.55	0.55	0.54	0.55
V	1359	1361	1346	1347
Sr	303	303	302	301
Cr	82	83	81	83
Zn	158	157	159	157

2.2.2.4 基体干扰试验及消除

由于钛铁矿样品中主要含有钛和铁，所以本试验分别考察了钛和铁对待测元素的影响情况。

2.2.2.4.1 Ti 基体的影响

分取待测元素标准溶液 5.00ml 于 4 个 10ml 聚乙烯管中，分别加入 Ti 储备标准液配置成（相当于钛铁矿样品中）含 TiO_2 ：0%、8.34%、16.68%、25.02%的溶液，按照选定好的仪器条件上机测定，结果见表 6。由表 7 结果可见随着钛铁矿样品中 TiO_2 的含量增加， TiO_2 基体对 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、Sr 等成分的测定影响不大；但 TiO_2 基体对 V、Cr、Mn、Zn 等元素的测定有影响，尤其是对 V、Zn 的测定不容忽视。

表 6. TiO_2 基体的影响

强度比元素	基体含 TiO_2 （相当于钛铁矿样品中%）			
	0	8.34	16.68	25.02
Al_2O_3	1	1.01	1.00	0.99
CaO	1	1.00	1.00	0.99
MgO	1	0.99	1.00	0.98
K_2O	1	0.99	1.00	1.00
Na_2O	1	0.99	1.00	1.00
V	1	1.0	0.99	0.95
Cr	1	0.99	0.98	0.97
Mn	1	0.99	0.98	0.96
Zn	1	0.99	0.96	0.92
Sr	1	0.99	0.99	0.98

2.2.2.4.2 Fe 基体的影响

分取待测元素标准溶液 5.00mL 于 5 个 10mL 聚乙烯管中，分别加入 Fe 储备标准液配置成（相当于钛铁矿样品中）含 Fe: 0%、10%、20%、30%、50%的溶液，按照选定好的仪器条件上机测定，结果见表 8。由表 7 结果可见随着钛铁矿样品中 Fe 含量的增加时，Fe 基体对 Al_2O_3 、CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等成分的测定影响很小，但对 V、Cr、Mn、Zn、Sr 的测定还是有影响的，尤其是对 Mn 的影响不容忽视。

表 7. Fe 基体的影响

强度比元素	基体含 Fe（相当于钛铁矿样品中%）				
	0	10	20	30	50
TiO_2	1	1.01	1.02	1.03	1.04
Al_2O_3	1	1.01	1.02	1.03	1.03
CaO	1	1.01	1.00	0.99	0.99
MgO	1	1.00	0.99	0.99	0.99
K_2O	1	0.99	0.99	1.00	1.00
Na_2O	1	1.00	1.00	0.99	1.01
V	1	0.99	0.97	0.97	0.96
Cr	1	0.99	0.98	0.97	0.94
Mn	1	0.98	0.94	0.92	0.87
Zn	1	0.99	0.98	0.97	0.96
Sr	1	1.00	0.99	0.98	0.97

2.2.2.4.3 基体影响的消除

基体影响的消除通常采取两种方式：一种是采取内标法：另一种是增大提取因子。

（1）内标法

内标法可以很好地控制由于仪器工作条件和雾化效率、基体效应等发生变化而造成的非光谱干扰，是基于测定分析线与内标线的强度比值来计算分析元素浓度的方法。内标元素一般选待测样品中不含有的元素，或即使含有但含量极少的元素。为了使信号比保持不变，分析元素与内标元素必须满足下列条件：

- 1) 内标元素与分析元素的蒸发速度、电离能及原子量要接近；
- 2) 内标谱线和分析谱线的激发能和波长要接近，尤其是用摄谱法记录光谱时；

3) 两谱线均无自吸效应。

对于 ICP 发射光谱，由于其具有高的温度和独特的环状结构，提供了强的蒸发和激发能力。在选择内标时并不需要完全满足上述条件。内标校正法是电感耦合等离子体发射光谱中常用的定量校准方法。特别是在钛铁矿样品的测试中，采用内标法更具有优势。

基于内标元素选择的原则，本试验分别选取 Y 元素和 Cd 元素作为电感耦合等离子体发射光谱法测定 MnO、V、Cr 的内标元素。选用 5 个钛铁矿国家一级标准物质，按拟定方法熔矿。同时分取 10 mL 待测溶液及标准溶液，加入 1mL 的 Y[p(Y)=100ug/ml] 或 1mL 的 Cd [p(Cd)=100ug/ml] 标准溶液，摇匀，上机测定。测试结果见表 8。结果显示：加入内标元素对消除基体的影响，提高准确度作用明显。采用 Cd 内标法测定与 Y 内标法测定相比较，Cd 内标法测定结果与标准值更为接近，测试结果更为满意。

表 8. 内标法测试结果

样品名称	元素	无内标	Y 内标	Cd 内标	标准值
GBW07838	MnO*	0.27	0.30	0.31	0.32
	V	678	675	689	681
	Cr	46.7	47.1	48.2	47.4
GBW07839	MnO*	0.23	0.26	0.29	0.28
	V	295	300	308	303
	Cr	860	900	923	916
GBW07840	MnO*	0.20	0.22	0.24	0.24
	V	0.30	0.31	0.32	0.33*
	Cr	0.38	0.39	0.41	0.42*
GBW07841	MnO*	0.50	0.61	0.62	0.62
	V	1336	1357	1378	1362
	Cr	78	81	83.4	82.1
GBW07842	MnO*	0.43	0.51	0.52	0.53
	V	856	890	907	902
	Cr	54.4	56.3	59.2	58.2

注：带*为%

(2) 稀释因子法

选取 5 个国家一级标准物质采取拟定的方法溶矿，制备成提取因子分别为 125、250 和 500 的溶液，上机测定。测定结果见表 9。由表 10 可见 Cr 和 V 采取 250 的提取因子，Mn 采取 500 的提取因子，结果与标准值更接近。

表 9. 提取因子的影响

样品	元素	提取因子			标准值
		125	250	500	
GBW07838	MnO*	0.27	0.30	0.32	0.32
	V	678	690	701	681
	Cr	46.7	46.4	52	47.4
GBW07839	MnO*	0.23	0.26	0.28	0.28
	V	295	309	312	303
	Cr	860	902	924	916
GBW07840	MnO*	0.20	0.23	0.25	0.24
	V	0.30	0.33	0.33	0.33
	Cr*	0.37	0.40	0.41	0.42
GBW07841	MnO*	0.50	0.58	0.62	0.62
	V	1336	1354	1378	1362
	Cr	76	80	85	82.1
GBW07842	MnO*	0.43	0.50	0.53	0.53
	V	876	900	912	902
	Cr	54.4	59.75	63.5	58.2

注：带*为%

2.2.2.5 方法检出限和测定范围

在本方法中，按试样分解步骤平行制备 11 份空白溶液，在仪器最佳化的条件下进行测定，以 3s 计算得到方法检出限，结果见表 10。结果表明，本方法的检出限能够满足要求。

表 10. 方法的检出限和测定限

元素	测定值	标准偏差 s	检出限 (3s)	测定范围
TiO ₂ (%)	-0.0004,- 0.0140, -0.0060, -0.0100,- 0.01508, -0.0100,-0.0090,-0.0100,-0.015,-0.011,-0.0100	0.0042	0.01	0.04~18.0
Al ₂ O ₃ (%)	0.0833, 0.0882, 0.0935, 0.0623, 0.0777, 0.0829, 0.0808, 0.0713, 0.1021,0.1022, 0.0813	0.0121	0.04	0.11~10
CaO (317) (%)	0.0876, 0.1001, 0.0988, 0.0747, 0.0865, 0.0948, 0.0910, 0.0789, 0.1099, 0.1128, 0.0896	0.0118	0.04	0.11~5.0
CaO (445) (%)	0.0840,0.0983,0.0976,0.0765,0.0997,0.0928,0.0 834,0.0766,0.1121,0.1106,0.0758	0.0133	0.04	0.12~20.0
MgO (%)	0.0132, 0.0132,0.0165, -0.01, -0.017, -0.0001,0.0131, -0.033,0.0165,0.0099, -0.02	0.0124	0.04	0.12~20.0
K ₂ O (%)	0.0027, 0.0082, 0.0032, 0.0058, 0.0010,0.0018, 0.0047, 0.0040, 0.0050, 0.0069, 0.0028,	0.0022	0.01	0.018~1.0
Na ₂ O (%)	0.0220, 0.0258, 0.0214, 0.0234, 0.0198, 0.0212, 0.0204, 0.0186, 0.0261, 0.0252, 0.0239	0.0025	0.01	0.03~1.0
V (10 ⁻⁶)	-1.042,-1.612,-2.068,-0.7000, -0.5870,-1.840, -2.182,-0.814,-1.612,-0.131,0.5524	0.8577	3	9~5000
Cr (10 ⁻⁶)	2.529,0.5485, 1.113, 2.249,0.8354, -0.303,0.8342,1.402,-0.0160,1.397,0.265	0.8808	3	9~5000
MnO (%)	0.001, 0.0005, 0.0005, 0.0004, 0.0005, 0.0006, 0.0006, 0.0006, 0.0006, 0.0006, 0.0011, 0.0006	0.0002	0.0006	0.003~1.0
Zn (10 ⁻⁶)	2.512, 2.849, 1.962, 2.966, 1.638,2.176,2.302 2.176, 2.771, 2.156, 2.425	0.3994	2	6~1000
Sr (10 ⁻⁶)	1.169, 1.327, 1.152, 1.147, 1.071, 1.125, 1.078, 0.965, 1.334, 1.356, 1.199	0.1224	0.4	1~2000

2.2.2.6 方法精密度和准确度

选择国家一级标准物质 GBW07841, 按照样品分析步骤, 平行测定 12 次, 精密度、准确度结果见表 11。结果表明, 方法 RSD 均小于 5%, 且 RE 均小于 10%, 可见方法精密度及准确度符合要求。

表 11 方法的精密度和准确度(n=12)

元素	测定值	平均值	标准值	RSD (n=12) /%	RE (%)
Al ₂ O ₃	2.21,2.21,2.22,2.21,2.23,2.23, 2.22,2.24,2.24,2.23,2.20,2.20	2.22	2.21	0.59	0.44
CaO	6.54,6.51,6.60,6.57,6.58,6.57, 6.56,6.57,6.62,6.64,6.57,6.56	6.57	6.69	0.48	1.73
MgO	2.70,2.67,2.72,2.73,2.74,2.75, 2.68,2.73,2.71,2.70,2.69,2.70,	2.71	2.88	0.86	5.84
K ₂ O	0.16,0.16,0.16,0.16,0.16,0.16, 0.16,0.16,0.16,0.16,0.15,0.15	0.16	0.17	1.85	6.63
Na ₂ O	0.40,0.39, 0.39, 0.40,0.40,0.40, 0.40,0.40,0.40,0.40,0.40,0.39	0.40	0.39	0.69	1.83
MnO	0.61,0.60,0.61,0.61,0.61,0.61, 0.61,0.61,0.61,0.60,0.60,0.60	0.61	0.62	0.72	2.10
TiO ₂	19.73,19.65,19.87,19.82,19.86, 19.87,19.67,19.85,19.84,19.84, 19.70,19.73	19.79	19.83	0.40	0.22
V	1279,1275,1294,1294,1294,12 93,1277,1284,1291,1290,1279, 1283	1286	1326	0.55	3.01
Cr	86.1,81.9,88.7,87.0,84.7,89.0, 85.7,89.1,88.3,85.7,81.9,82.8	85.9	82.1	2.97	4.62
Zn	162.8,161.3,161.6,160.9,162.9, 163.0,161.4,163.1,160.5,165.3, 160.4,162.7	162	162	0.831	0.10
Sr	313.7,313.6,315.9,314.2,316.4, 318.5,317.8,320.2,319.7,321.3, 317.2,316.7	317	308	0.77	2.95

2.2.3 方法精密度协作试验

2.2.3.1 方法精密度协作试验样品的选择

本次选取的 6 个不同水平范围的协作试验样品，其中 5 个是有山东省地质科学研究院研制的钛铁矿国家一级标准物质，另一个是由市场购买的钛铁矿球团标准样品。

2.2.3.2 方法正确度（精密度、准确度）试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T6379.4-2006《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》的要求，邀请了 9 家实验室参

加方法准确度协作试验，6个精密度协作实验样品（实验室代码和名称见表12），每个实验室的实验人员依据提供的标准分析方法（送审稿），按照GB/T6379.2-2004的要求对所接受的精密度协作试验样品分别进行4次独立测定，给每个参加试验的实验室只提供待测定成分的含量范围。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限（r）和再现性限(R)。

表 12. 方法精密度协作试验实验室

代码	单 位 名 称
01	山东省地质科学研究所（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）
02	陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）
03	安徽省地质实验研究所（国土资源部合肥矿产资源监督检测中心）
04	河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）
05	吉林省地质矿产研究所（国土资源部长春矿产资源监督检测中心）
06	浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
07	中南冶金地质研究所
08	山东省物探院实验室
09	山东省冶金勘查局测试中心

2.2.3.3 方法精密度协作试验数据统计分析

采用国家地质实验测试中心开发的“地质分析标准方法信息管理系统”对9家实验室提供的6个水平的精密度协作试验数据进行统计分析，统计结果见表13-1~表13-22。

表 13-1. TiO₂准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	8.96	2.95	12.91	19.83	16.13	7.69
代码	水 平					
01	8.69*	2.86	12.93	20.16	15.98	7.57
	8.74*	2.88	13.22	20.34	15.91	7.63
	8.93*	2.95	12.94	20.21	16.28	7.79
	8.86*	2.85	13.15	20.28	16.01	7.49
02	8.99	3.00	12.98	19.80	15.95	7.84
	8.96	2.94	13.01	19.68	16.18	7.51

	9.01	2.97	12.96	19.82	15.93	7.66
	8.94	2.92	12.98	19.93	16.01	7.69
03	9.00	2.99	12.90	19.67	16.10	7.61
	8.96	3.01	12.85	19.85	16.07	7.60
	8.91	2.98	12.92	19.75	16.36	7.66
	8.92	2.96	12.99	19.94	15.96	7.64
04	9.03	2.95	12.82	19.75	16.24	7.65
	9.07	3.03	12.95	19.72	16.28	7.69
	8.99	2.89	12.93	19.73	16.26	7.74
	9.00	3.02	12.88	19.71	16.32	7.65
05	8.96	2.95	12.80	19.74	16.16	7.64
	8.85	2.86	12.88	19.86	16.10	7.60
	8.87	2.96	12.74	19.70	16.25	7.62
	8.87	2.87	12.88	19.80	16.09	7.40
06	8.96	2.95	12.88	19.58	16.01	7.64
	9.06	2.99	12.84	19.55	15.93	7.51
	9.01	3.00	13.01	19.65	16.01	7.59
	8.97	3.00	12.81	19.58	16.01	7.59
07	8.92	2.96	12.96	19.80	16.14	7.66
	8.95	2.99	12.89	19.91	16.10	7.69
	8.88	2.90	12.95	19.88	16.11	7.62
	8.89	2.95	12.86	19.81	16.15	7.65
08	8.99	2.92	12.98	19.78	16.21	7.62
	8.95	2.93	12.97	19.79	16.25	7.59
	8.96	2.95	12.92	19.79	16.18	7.61
	8.95	2.96	12.96	19.75	16.23	7.60
09	8.92	2.96	12.96	19.80	16.14	7.66
	8.95	2.99	12.89	19.91	16.10	7.69
	8.88	2.90	12.95	19.88	16.11	7.62
	8.89	2.95	12.86	19.81	16.15	7.65

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-2. TiO₂ 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) (μg/g)	8.94	2.95	12.93	19.83	16.12	7.63
标准值 (μg/g)	8.96	2.95	12.91	19.83	16.13	7.69

重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	0.059	0.044	0.069	0.086	0.077	0.056
重复性变异系数(%)	0.66	1.48	0.53	0.44	0.48	0.73
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	0.16	0.12	0.19	0.24	0.22	0.16
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.083	0.041	0.105	0.138	0.121	0.075
再现性变异系数(%)	0.93	1.38	0.81	0.70	0.75	0.98
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.23	0.11	0.29	0.39	0.34	0.21
$\gamma = s_R / s_r$	1.55	1.202	1.267	2.683	1.312	1.013
A	0.686	0.708	0.702	0.665	0.699	0.729
$*AS_R$	0.04	0.03	0.06	0.12	0.09	0.06
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	-0.01	0.002	0.02	-0.01	-0.01	-0.06
置信区间 $\delta - A * SR$ ($\mu\text{g/g}$)	-0.05	-0.04	-0.05	-0.13	-0.10	-0.12
置信区间 $\delta + A * SR$ ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.03	0.08	0.12	0.07	0.003
相对误差 RE(%)	0.09	0.06	0.14	0.02	0.07	0.78

表 13-3 . Al_2O_3 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC197
认定值	5.19	4.23	6.73	2.21	3.68	3.07
代码	水 平					
01	5.26	4.24	6.41	2.29	3.68	3.07
	5.27	4.29	6.36	2.28	3.79	3.09
	5.22	4.17	6.53	2.26	3.58	3.04
	5.22	4.17	6.56	2.26	3.70	3.02
02	5.12	4.27	6.78	2.20	3.68	3.11
	5.14	4.23	6.75	2.24	3.62	3.23
	5.16	4.25	6.84	2.25	3.69	3.08
	5.19	4.26	6.75	2.17	3.63	3.18
03	5.21	4.19	6.69	2.15	3.69	3.05
	5.33	4.28	6.70	2.19	3.63	3.05
	5.18	4.24	6.81	2.23	3.73	3.08
	5.26	4.31	6.73	2.18	3.71	2.95
04	5.16	4.21	6.59	2.22	4.00	3.09
	5.19	4.15	6.40	2.21	3.69	3.12
	5.26	4.22	6.48	2.19	3.57	3.12

	5.10	4.15	6.48	2.21	3.61	3.10
05	5.05	4.33	6.64	2.21	3.75	2.99
	5.27	4.23	6.58	2.37	3.76	2.98
	5.18	4.37	6.68	2.17	3.63	2.88
	5.20	4.26	6.44	2.12	3.69	2.87
06	5.18	4.23	6.75	2.19	3.74	3.12
	5.18	4.25	6.75	2.19	3.70	3.12
	5.18	4.23	6.71	2.19	3.74	3.12
	5.10	4.19	6.71	2.17	3.74	3.12
07	5.18	4.21	6.68	2.20	3.70	3.05
	5.17	4.20	6.70	2.22	3.67	3.10
	5.20	4.22	6.65	2.20	3.68	3.08
	5.18	4.20	6.66	2.23	3.71	3.02
08	5.12	4.25	6.78	2.25	3.66	2.90
	5.14	4.28	6.68	2.23	3.58	2.93
	5.19	4.26	6.75	2.26	3.69	2.85
	5.18	4.23	6.72	2.22	3.62	2.86
09	5.13	4.23	6.72	2.15	3.70	2.94
	5.17	4.22	6.78	2.17	3.68	2.89
	5.18	4.29	6.79	2.16	3.63	3.05
	5.14	4.34	6.79	2.17	3.73	3.08

表 13-4. Al_2O_3 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 ($\bar{y}$) ($\mu\text{g/g}$)	5.18	4.24	6.66	2.21	3.69	3.04
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	5.19	4.23	6.73	2.21	3.68	3.07
重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	0.055	0.047	0.066	0.032	0.043	0.038
重复性变异系数(%)	1.05	1.12	0.99	1.45	1.17	1.26
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	0.15	0.13	0.18	0.09	0.12	0.11
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.079	0.069	0.093	0.046	0.063	0.056
再现性变异系数(%)	1.52	1.63	1.39	2.06	1.72	1.84
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.22	0.14	0.37	0.11	0.15	0.28
$\gamma = s_R / s_r$	1.130	1.199	2.113	1.701	1.086	1.925
A	0.714	0.708	0.671	0.681	0.719	0.675

*AS _R	0.04	0.04	0.09	0.03	0.04	0.07
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	-0.01	0.01	-0.07	-0.003	0.000	-0.033
置 信 区 间 δ -A*SR ($\mu\text{g/g}$)	-0.05	-0.03	-0.16	-0.03	-0.04	-0.10
置 信 区 间 δ +A*SR ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03
相对误差 RE(%)	0.13	0.24	1.02	0.16	0.00	1.08

表 13-5. CaO 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	13.86	3.86	0.98	6.69	10.32	1.08
代码	水 平					
01	13.74	3.68	0.99	6.64	10.42	1.06
	13.84	3.72	0.99	6.48	10.32	1.08
	13.62	3.82	0.94	6.64	10.31	1.06
	13.82	3.88	0.96	6.75	10.09	1.08
02	13.82	3.85	0.95	6.66	10.38	1.06
	13.67	3.72	1.02	6.74	10.31	1.06
	13.78	3.83	1.00	6.72	10.30	1.10
	13.78	3.76	1.01	6.65	10.34	1.08
03	13.81	3.85	0.98	6.70	10.35	1.10
	13.73	3.86	0.96	6.68	10.41	1.14
	13.97	3.77	0.95	6.55	10.48	1.12
	13.73	3.88	0.97	6.57	10.18	1.13
04	13.82	4.05	0.99	6.59	10.46	1.07
	14.16	3.92	0.96	6.81	10.37	1.08
	13.89	4.07	0.96	6.79	10.43	1.08
	13.94	3.96	0.97	4.04	10.38	1.10
05	13.56	3.92	0.96	6.51	10.12	1.11
	13.91	4.00	0.97	6.89	10.25	1.08
	13.65	3.96	0.97	6.60	10.29	1.15
	13.55	3.85	0.98	6.37	10.14	1.17
06	13.95	3.90	1.06	6.77	10.38	1.10
	13.98	3.90	1.06	6.74	10.40	1.09
	13.87	3.95	1.06	6.80	10.34	1.09
	13.89	3.74	1.02	6.79	10.34	1.08
07	13.96	3.88	0.97	6.72	10.41	1.07

	13.85	3.83	1.00	6.76	10.40	1.08
	13.88	3.90	0.98	6.61	10.35	1.07
	13.93	3.91	0.99	6.71	10.23	1.02
08	13.87	3.78	0.99	6.65	10.23	1.08
	13.85	3.84	0.93	6.63	10.25	1.07
	13.78	3.83	0.97	6.62	10.26	1.12
	13.82	3.82	0.95	6.61	10.25	1.11
09	13.82	3.75	0.93	6.62	10.44	1.04
	13.82	3.79	0.93	6.73	10.44	1.02
	13.84	3.77	0.91	6.71	10.48	1.05
	13.83	3.78	0.91	6.61	10.38	1.05

表 13-6. CaO 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) ($\mu\text{g/g}$)	13.83	3.85	0.98	6.60	10.33	1.08
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	13.86	3.86	0.98	6.69	10.32	1.08
重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	0.128	0.046	0.022	0.069	0.099	0.023
重复性变异系数(%)	0.93	1.19	2.22	1.05	0.96	2.10
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	0.36	0.13	0.06	0.19	0.28	0.06
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.129	0.071	0.037	0.092	0.113	0.039
再现性变异系数(%)	0.93	1.84	3.82	1.39	1.09	3.64
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.36	0.20	0.10	0.26	0.32	0.11
$\gamma = s_R / s_r$	1.281	1.515	1.984	1.039	1.293	1.57
A	0.701	0.688	0.674	0.725	0.701	0.686
*AS _R	0.09	0.06	0.03	0.07	0.07	0.02
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	-0.03	-0.01	-0.004	-0.01	0.01	0.01
置信区间 $\delta - A \cdot s_R$ ($\mu\text{g/g}$)	-0.12	-0.07	-0.03	-0.08	-0.06	-0.02
置信区间 $\delta + A \cdot s_R$ ($\mu\text{g/g}$)	0.05	0.06	0.02	0.05	0.08	0.03
相对误差 RE(%)	0.25	0.17	0.40	0.18	0.10	0.44

表 13-7. MgO 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	8.79	19.4	3.05	2.88	5.78	1.88
代码	水 平					
01	8.69	19.31	2.98	2.67	5.55	1.80
	8.80	19.49	3.01	2.64	5.57	1.83
	8.83	19.58	2.95	2.90	5.78	1.80
	8.67	19.75	2.86	2.74	5.67	1.83
02	8.76	19.37	3.05	2.74	5.77	1.87
	8.74	19.43	2.98	2.85	5.67	1.89
	8.89	19.34	2.99	2.84	5.80	1.77
	8.79	19.40	3.07	2.87	5.64	1.82
03	8.71	19.51	3.01	2.85	5.70	2.00
	8.89	19.47	3.05	2.82	5.61	2.05
	8.76	19.20	3.05	2.84	5.83	2.04
	8.73	19.64	3.11	2.75	5.64	1.94
04	8.77	19.40	3.08	2.80	5.74	1.94
	8.73	19.41	3.05	2.91	5.84	1.85
	8.80	19.31	3.06	2.86	5.76	1.93
	8.79	19.50	3.06	2.88	5.81	1.85
05	8.67	19.26	3.11	2.89	5.76	2.02
	8.96	19.75	3.06	3.02	5.68	1.95
	8.81	19.70	3.03	2.88	5.77	2.03
	8.73	19.25	3.01	2.80	5.65	1.91
06	8.91	19.49	3.07	2.92	5.85	1.86
	8.91	19.53	3.02	2.92	5.84	1.86
	8.91	19.49	3.07	2.92	5.85	1.87
	8.97	19.52	3.07	2.92	5.84	1.89
07	8.81	19.44	3.03	2.91	5.80	1.91
	8.80	19.47	3.07	2.90	5.82	1.90
	8.83	19.38	3.03	2.83	5.78	1.93
	8.81	19.40	3.03	2.95	5.86	1.85
08	8.75	19.36	3.00	2.85	5.77	2.01
	8.72	19.32	3.00	2.86	5.71	1.95
	8.76	19.36	3.02	2.84	5.82	2.04

	8.78	19.41	3.06	2.88	5.74	1.96
09	8.89	19.45	3.09	2.81	5.81	1.89
	9.01	19.40	2.93	2.79	5.81	1.91
	8.85	19.53	3.06	2.85	5.68	1.88
	8.63*	19.61	3.05	2.86	5.76	1.86

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-8. MgO 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) ($\mu\text{g/g}$)	8.80	19.45	3.03	2.85	5.75	1.91
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	8.79	19.40	3.05	2.88	5.78	1.88
重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	0.068	0.12	0.043	0.061	0.066	0.041
重复性变异系数(%)	0.77	0.62	1.42	2.14	1.15	2.15
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	0.19	0.37	0.12	0.17	0.19	0.11
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	2.11	4.11	1.33	1.89	2.11	1.22
再现性变异系数(%)	0.25	0.37	0.14	0.22	0.24	0.22
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.24	0.37	0.14	0.21	0.24	0.22
$\gamma = s_R / s_r$	1.278	0.975	1.181	1.259	1.287	1.886
A	0.702	0.734	0.71	0.703	0.701	0.676
*AS _R	0.06	0.10	0.04	0.05	0.06	0.05
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	0.02	0.05	-0.02	-0.03	-0.03	0.03
置信区间 $\delta - A \times S_R$ ($\mu\text{g/g}$)	-0.05	-0.05	-0.05	-0.09	-0.09	-0.02
置信区间 $\delta + A \times S_R$ ($\mu\text{g/g}$)	0.08	0.15	0.02	0.02	0.03	0.08
相对误差 RE(%)	0.19	0.26	0.57	1.08	0.53	1.49

表 13-9. K₂O 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	0.23	0.021	0.03	0.17	0.21	0.12
代码	水 平					
01	0.236	0.0221	0.0296	0.161	0.203	0.126
	0.230	0.0205	0.0294	0.164	0.205	0.131
	0.235	0.0212	0.0297	0.172	0.207	0.138

	0.235	0.0206	0.0306	0.177	0.212	0.118
02	0.225	0.0193	0.0277	0.168	0.202	0.120
	0.232	0.0181	0.0289	0.181	0.226	0.132
	0.238	0.0217	0.0301	0.179	0.204	0.132
	0.228	0.0217	0.0313	0.187	0.214	0.120
03	0.231	0.0210	0.0310	0.171	0.211	0.132
	0.236	0.0217	0.0300	0.166	0.206	0.131
	0.233	0.0202	0.0280	0.172	0.216	0.132
	0.237	0.0239	0.0266	0.169	0.209	0.125
04	0.220	0.0240	0.0320	0.190	0.210	0.120
	0.210	0.0230	0.0330	0.180	0.200	0.130
	0.230	0.0220	0.0340	0.180	0.210	0.130
	0.220	0.0240	0.0330	0.180	0.210	0.120
05	0.222	0.0200	0.0269	0.175	0.220	0.117
	0.235	0.0186	0.0294	0.170	0.215	0.121
	0.242	0.0209	0.0277	0.175	0.224	0.118
	0.244	0.0213	0.0276	0.167	0.213	0.121
06	0.220	0.0217	0.0301	0.183	0.206	0.126
	0.219	0.0217	0.0325	0.186	0.201	0.122
	0.225	0.0205	0.0289	0.188	0.210	0.122
	0.228	0.0205	0.0289	0.179	0.208	0.122
07	0.230	0.0200	0.0290	0.170	0.210	0.124
	0.230	0.0200	0.0290	0.170	0.210	0.120
	0.230	0.0210	0.0300	0.170	0.210	0.120
	0.230	0.0200	0.0290	0.170	0.220	0.120
08	0.220	0.0220	0.0280	0.165	0.208	0.107
	0.225	0.0210	0.0290	0.162	0.205	0.111
	0.231	0.0230	0.0310	0.163	0.206	0.108
	0.228	0.0220	0.0310	0.162	0.206	0.111
09	0.217	0.0180	0.0310	0.169	0.207	0.122
	0.231	0.0230	0.0340	0.171	0.209	0.126
	0.234	0.0190	0.0310	0.172	0.207	0.130
	0.238	0.0190	0.0310	0.166	0.203	0.127

表 13-10. K₂O 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 ($\bar{y}$) ($\mu\text{g/g}$)	0.229	0.021	0.030	0.173	0.210	0.123
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	0.23	0.021	0.030	0.17	0.21	0.12
重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	0.0063	0.0012	0.0015	0.0049	0.0058	0.0037
重复性变异系数(%)	2.75	5.71	5.00	2.83	2.76	3.01
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	0.018	0.003	0.004	0.014	0.016	0.010
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.0084	0.0016	0.0021	0.0069	0.0079	0.0055
再现性变异系数(%)	3.67	7.62	7.00	3.99	3.76	4.47
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.024	0.004	0.006	0.019	0.022	0.015
$\gamma = s_R / s_r$	1.231	1.224	1.434	1.771	1.15	1.6
A	0.705	0.706	0.692	0.679	0.712	0.685
*AS _R	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	-0.001	0	0	0.003	0	0.003
置信区间 $\delta - A \times SR$ ($\mu\text{g/g}$)	-0.006	-0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.002
置信区间 $\delta + A \times SR$ ($\mu\text{g/g}$)	0.005	0.001	0.001	0.01	0.004	0.01
相对误差 RE(%)	0.30	0.29	0.01	1.80	0.22	0.09

表 13-11. Na₂O 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	0.54	0.12	0.063	0.39	0.49	0.17
代码	水 平					
01	0.539	0.122	0.0622	0.390	0.483	0.184
	0.539	0.116	0.0624	0.387	0.481	0.185
	0.538	0.120	0.0586	0.381	0.495	0.182
	0.535	0.119	0.0610	0.390	0.489	0.182
02	0.537	0.115	0.0661	0.383	0.482	0.165
	0.543	0.128	0.0593	0.404	0.504	0.183
	0.549	0.119	0.0607	0.383	0.493	0.173
	0.538	0.121	0.0620	0.403	0.489	0.167
03	0.531	0.121	0.0650	0.401	0.501	0.210*
	0.525	0.120	0.0644	0.415	0.508	0.219*

	0.552	0.135	0.0650	0.424	0.490	0.205*
	0.541	0.117	0.0707	0.396	0.516	0.211*
04	0.510	0.140	0.0640	0.320*	0.450	0.170
	0.500	0.120	0.0660	0.330*	0.470	0.170
	0.520	0.130	0.0640	0.320*	0.460	0.170
	0.510	0.120	0.0650	0.340*	0.470	0.170
05	0.531	0.127	0.0660	0.408	0.512	0.171
	0.537	0.123	0.0669	0.400	0.503	0.188
	0.543	0.137	0.0676	0.399	0.485	0.189
	0.546	0.126	0.0669	0.390	0.501	0.174
06	0.539	0.109	0.0647	0.404	0.500	0.178
	0.531	0.102	0.0634	0.400	0.499	0.166
	0.535	0.108	0.0661	0.391	0.488	0.170
	0.531	0.102	0.0674	0.380	0.484	0.171
07	0.550	0.110	0.0600	0.400	0.500	0.180
	0.550	0.110	0.0610	0.400	0.490	0.180
	0.540	0.100	0.0590	0.410	0.500	0.180
	0.550	0.110	0.0650	0.400	0.500	0.180
08	0.550	0.118	0.0660	0.392	0.492	0.161
	0.546	0.116	0.0650	0.385	0.495	0.178
	0.548	0.116	0.0640	0.384	0.493	0.179
	0.542	0.116	0.0660	0.386	0.492	0.164
09	0.544	0.123	0.0670	0.380	0.490	0.174
	0.523	0.125	0.0620	0.384	0.485	0.178
	0.541	0.112	0.0640	0.391	0.494	0.177
	0.537	0.122	0.0640	0.388	0.483	0.173

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-12. Na₂O 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	8	9	8
总平均值 (y) (μg/g)	0.54	0.12	0.064	0.39	0.49	0.18
标准值 (μg/g)	0.54	0.12	0.063	0.39	0.49	0.17
重复性标准差 (s _r) (μg/g)	0.0091	0.0041	0.0035	0.0074	0.0085	0.0048
重复性变异系数(%)	1.69	3.42	5.47	1.90	1.73	2.67
重复性限 (2.8×s _r)	0.025	0.011	0.010	0.021	0.024	0.013

再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.014	0.006	0.004	0.012	0.013	0.007
再现性变异系数(%)	2.61	4.75	6.25	3.00	2.73	4.00
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.039	0.016	0.011	0.033	0.038	0.020
$\gamma = s_R / s_r$	1.823	1.625	1.376	1.33	1.719	1.245
A	0.677	0.684	0.695	0.698	0.68	0.704
$*AS_R$	0.008	0.006	0.002	0.008	0.009	0.005
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	-0.003	-0.001	0.001	0.005	0.001	0.005
置信区间 $\delta - A*SR$ ($\mu\text{g/g}$)	-0.01	-0.01	-0.001	-0.003	-0.01	0.00
置信区间 $\delta + A*SR$ ($\mu\text{g/g}$)	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01
相对误差 RE(%)	0.61	1.04	1.78	1.19	0.15	1.37

表 13-13. MnO 准确度协作试验数据汇总表

单位为%

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC197
认定值	0.32	0.28	0.24	0.62	0.53	0.199
代码	水 平					
01	0.312	0.280	0.239	0.613	0.506	0.187
	0.303	0.282	0.239	0.619	0.515	0.187
	0.310	0.278	0.232	0.617	0.493	0.186
	0.318	0.280	0.234	0.613	0.505	0.196
02	0.310	0.292	0.240	0.633	0.555	0.207
	0.333	0.271	0.235	0.614	0.534	0.186
	0.316	0.278	0.250	0.622	0.536	0.199
	0.324	0.285	0.239	0.618	0.549	0.205
03	0.320	0.280	0.240	0.610	0.530	0.210
	0.325	0.280	0.243	0.616	0.518	0.213
	0.314	0.279	0.246	0.628	0.542	0.206
	0.324	0.282	0.248	0.603	0.528	0.196
04	0.320	0.290	0.250	0.610	0.540	0.200
	0.310	0.270	0.240	0.620	0.530	0.200
	0.320	0.280	0.240	0.630	0.540	0.200
	0.310	0.280	0.240	0.620	0.530	0.200
05	0.321	0.296	0.249	0.616	0.530	0.189
	0.338	0.284	0.250	0.649	0.522	0.195
	0.327	0.293	0.250	0.624	0.531	0.191

	0.328	0.293	0.252	0.614	0.533	0.199
06	0.324	0.285	0.250	0.635	0.544	0.201
	0.325	0.287	0.252	0.635	0.544	0.203
	0.325	0.287	0.250	0.635	0.544	0.201
	0.324	0.287	0.250	0.640	0.544	0.201
	0.320	0.280	0.240	0.620	0.530	0.200
07	0.322	0.280	0.240	0.620	0.530	0.200
	0.320	0.280	0.240	0.620	0.540	0.200
	0.320	0.280	0.240	0.620	0.530	0.200
	0.320	0.280	0.240	0.620	0.530	0.200
08	0.321	0.275	0.235	0.625	0.528	0.199
	0.318	0.276	0.239	0.623	0.531	0.185
	0.315	0.281	0.234	0.625	0.536	0.181
	0.321	0.275	0.236	0.621	0.526	0.189
09	0.300	0.274	0.235	0.620	0.517	0.194
	0.304	0.279	0.233	0.610	0.518	0.189
	0.312	0.291	0.234	0.617	0.530	0.192
	0.321	0.294	0.242	0.622	0.550	0.190

表 13-14. MnO 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) (μg/g)	0.319	0.283	0.242	0.622	0.531	0.197
标准值 (μg/g)	0.32	0.28	0.24	0.62	0.53	0.199
重复性标准差 (s _r) (μg/g)	0.0063	0.006	0.0056	0.0093	0.0084	0.0051
重复性变异系数(%)	1.97	2.12	2.31	1.50	1.58	2.59
重复性限 (2.8×s _r)	0.018	0.017	0.016	0.026	0.024	0.014
再现性标准差 (s _R) (μg/g)	0.0087	0.0082	0.0076	0.0118	0.0110	0.0070
再现性变异系数(%)	2.73	2.90	3.14	1.90	2.07	3.55
再现性限 (2.8×s _R) (μg/g)	0.024	0.023	0.021	0.033	0.031	0.020
$\gamma = s_R / s_r$	1.334	1.122	1.454	1.232	1.462	1.504
A	0.698	0.715	0.691	0.705	0.69	0.688
*AS _R	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
测量方法偏倚 δ (μg/g)	-0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	-0.002
置 信 区 间 δ -A*SR	-0.01	-0.002	-0.003	-0.01	-0.01	-0.01

($\mu\text{g/g}$)						
置 信 区 间 $\delta + A \cdot SR$ ($\mu\text{g/g}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003
相对误差 RE(%)	0.43	0.99	0.69	0.31	0.21	1.03

表 13-15. Cr 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	47.4	916	4200	82.1	58.2	2326
代码	水 平					
01	47.7	914	4029	82.1	57.3	2232
	48.0	911	4082	81.9	57.0	2254
	46.4	915	3984	79.1	57.0	2124
	47.7	907	3949	83.5	56.2	2128
02	46.9	903	4500*	81.7	57.7	2300
	47.9	920	3940	82.3	58.6	2358
	47.5	915	4250	81.9	57.9	2305
	47.2	918	4190	82.0	58.6	2341
03	47.0	910	4098	83.7	60.8	2265
	50.0	898	3943	86.0	64.0	2244
	46.0	900	3973	81.0	61.0	2267
	45.0	904	3898	82.0	58.0	2284
04	47.9	955	4290	86.0	60.0	478*
	48.3	946	4430	84.0	57.0	475*
	48.4	949	4110	86.0	59.0	474*
	47.3	952	4210	83.0	59.0	477*
05	47.8	941	4267	82.4	57.3	2257
	49.2	933	4282	81.2	57.7	2215
	48.6	951	4300	83.1	60.2	2169
	49.3	935	4339	81.0	57.3	2175
06	45.5	872	3457*	82.2	57.0	2058
	44.5	873	3413*	81.6	56.0	2064
	45.9	876	3463*	82.7	56.4	2101
	45.3	872	3443*	84.5	57.4	2092
07	44.4	921	4201	84.3	59.0	2401
	47.1	918	4186	88.2	61.2	2436
	45.0	920	4256	85.1	55.3	2388
	46.8	925	4210	80.3	58.3	2408

08	47.2	912	4256	80.2	57.6	2217
	47.5	916	4263	80.9	58.0	2205
	48.6	908	4258	80.6	59.2	2179
	49.2	909	4266	80.3	58.6	2165
09	48.0	896*	4050	80.1	57.0*	2322
	46.9	876*	4174	88.9	50.0*	2336
	45.2	924*	4126	86.2	65.7*	2313
	49.3	944*	4050	82.1	60.3*	2294

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-16. Cr 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	8	8	9	8	8
总平均值 (y) (μg/g)	47.2	916	4157	82.8	58.3	2247
标准值 (μg/g)	47.4	916	4200	82.1	58.2	2326
重复性标准差 (s _r) (μg/g)	1.28	13.2	57.4	1.77	1.43	31.4
重复性变异系数(%)	2.72	1.44	1.38	2.14	2.46	1.40
重复性限 (2.8×s _r)	3.59	36.8	161	4.95	4.01	87.8
再现性标准差 (s _R) (μg/g)	1.38	31.09	152.16	2.50	1.73	79.77
再现性变异系数(%)	2.93	3.39	3.66	3.02	2.96	3.55
再现性限 (2.8×s _R) (μg/g)	3.9	87.1	426	7.0	4.8	223
$\gamma = s_R / s_r$	1.276	4.708	1.71	1.113	1.248	3.18
A	0.702	0.657	0.681	0.716	0.704	0.661
*AS _R	1.04	15.64	96.40	1.67	1.27	70.91
测量方法偏倚 δ (μg/g)	-0.16	-0.41	-43.23	0.74	0.10	-79.22
置信区间 δ -A*SR (μg/g)	-1.20	-16.04	-140	-0.93	-1.17	-150
置信区间 δ +A*SR (μg/g)	0.87	15.23	53.18	2.41	1.37	8.31
相对误差 RE(%)	0.43	0.99	0.69	0.31	0.21	1.03

表 13-17. Sr 准确度协作试验数据汇总表

单位为 ug/g

标物编号	GBW0783	GBW0783	GBW078	GBW0784	GBW078	YSBC19
------	---------	---------	--------	---------	--------	--------

认定值	334	53.5	47	308	340	
代码	水 平					
01	327	55.5	45.3	305	342	51.6
	330	56.3	46.0	304	341	52.0
	332	52.8	47.1	307	342	52.1
	339	52.6	45.9	307	347	52.1
02	332	53.0	46.5	307	342	50.6
	337	54.0	47.5	309	338	50.1
	335	53.5	46.9	309	340	51.0
	336	53.4	46.9	308	341	50.7
03	325	52.6	45.6	299	328	50.5
	320	50.0	43.0	294	317	49.0
	308	50.0	42.0	294	332	46.0
	320	51.0	43.0	292	325	47.4
04	328	55.0	48.9	309	347	49.5
	329	53.2	45.6	305	339	50.0
	328	51.6	46.2	310	334	48.7
	336	50.5	46.7	307	349	48.7
05	336	57.3	47.1	316	350	51.6
	353	55.4	46.6	316	351	53.2
	339	55.4	47.4	316	352	53.0
	337	55.8	46.6	310	347	53.3
06	335	50.0	50.0	308	340	44.8
	326	50.8	46.9	302	340	45.2
	326	51.6	48.8	308	345	46.8
	330	50.7	44.2	303	340	45.2
07	330	52.9	46.3	306	343	47.5
	336	51.3	48.2	310	339	45.9
	329	55.3	45.2	302	342	47.0
	331	53.0	47.0	306	349	48.0
08	333	53.9	48.2	305	336	52.6
	336	53.8	47.9	306	338	52.2
	339	52.8	47.0	301	342	54.0
	338	52.4	48.6	301	341	52.3
09	346	53.0	49.0	305	351	49.0
	346	51.0	49.0	317	343	51.0
	341	56.0	46.0	311	339	48.0

	339	55.0	48.0	308	342	46.0
--	-----	------	------	-----	-----	------

表 13-18. Sr 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) (μg/g)	333	53.1	46.7	306	341	49.6
标准值 (μg/g)	334	53.5	47.0	308	340	
重复性标准差 (s _r) (μg/g)	4.07	1.33	1.26	3.80	4.14	1.29
重复性变异系数(%)	1.22	2.50	2.71	1.24	1.21	2.61
重复性限 (2.8×s _r)	11	3.7	3.5	11	12	3.6
再现性标准差 (s _R) (μg/g)	7.34	2.25	2.07	6.95	7.45	2.15
再现性变异系数(%)	2.20	4.23	4.43	2.27	2.19	4.33
再现性限 (2.8×s _R) (μg/g)	21	6.3	5.8	19	21	6.0
$\gamma = s_R / s_r$	1.748	1.42	1.355	2.005	1.771	
A	0.68	0.693	0.696	0.673	0.679	
*AS _R	5.71	1.41	1.25	4.03	5.10	
测量方法偏倚 δ (μg/g)	-1.00	-0.38	-0.30	-1.81	0.94	
置信区间 δ -A*SR (μg/g)	-6.71	-1.79	-1.55	-5.83	-4.15	
置信区间 δ +A*SR (μg/g)	4.71	1.03	0.95	2.22	6.04	
相对误差 RE(%)	0.30	0.71	0.64	0.59	0.28	

表 13-19. V 准确度协作试验数据汇总表

单位为 ug/g

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	681	303	3300	1326	902	2868.00
代码	水 平					
01	690	307	3188	1320	904	2878
	687	309	3164	1317	908	2801
	678	294	3114	1325	892	2882
	678	296	3162	1319	897	2782
02	679	302	3280	1310	895	2868
	685	304	3365	1341	915	2811
	680	302	3310	1325	900	2871

	681	303	3318	1336	912	2859
03	700	304	3298	1322	900	2833
	709	305	3176	1319	887	2920
	674	302	3225	1344	936	2898
	709	304	3251	1304	897	2881
04	658	304	3352	1348	911	2817
	675	287	3216	1362	911	2845
	675	287	3314	1335	894	2874
	675	304	3291	1364	894	2851
05	675	303	3182	1330	909	2625
	712	291	3198	1343	890	2729
	684	300	3195	1347	915	2670
	688	297	3227	1317	903	2815
06	684	301	3118	1316	923	2701
	680	298	3116	1310	915	2692
	686	298	3121	1322	926	2687
	679	294	3110	1324	914	2682
07	688	303	3277	1341	896	2875
	691	309	3268	1316	902	2884
	683	302	3301	1334	888	2860
	683	306	3270	1349	894	2871
08	678	298	3358	1328	905	2632
	679	296	3369	1326	910	2714
	672	298	3351	1319	912	2690
	673	293	3362	1318	913	2805
09	690	320	3360*	1380	915	2885
	710	328	3220*	1380	900	2808
	690	318	3510*	1320	882	2823
	680	321	3440*	1350	897	2807

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-20. V 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	8	8	9	9	9
总平均值 (y) ($\mu\text{g/g}$)	684	302	3260	1382	905	2808
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	681	303	3300	1326	902	2868

重复性标准差 (s_r) ($\mu\text{g/g}$)	9.4	4.8	39.7	17.0	12.0	34.5
重复性变异系数(%)	1.37	1.60	1.22	1.23	1.32	1.23
重复性限 ($2.8 \times s_r$)	26.2	13.6	111.1	47.7	33.5	96.6
再现性标准差 (s_R) ($\mu\text{g/g}$)	13.8	5.71	73.5	28.2	18.6	62.9
再现性变异系数(%)	2.01	1.89	2.25	2.04	2.05	2.24
再现性限 ($2.8 \times s_R$) ($\mu\text{g/g}$)	39	16	206	79	52	176
$\gamma = s_R / s_r$	1.228	1.125	2.66	1.299	1.083	1.934
A	0.705	0.715	0.665	0.7	0.72	0.675
* AS_R	8.36	4.09	58.48	13.31	8.52	59.94
测量方法偏倚 δ ($\mu\text{g/g}$)	3.39	-2.97	-54.78	6.25	2.50	-60.06
置信区间 $\delta - A \times SR$ ($\mu\text{g/g}$)	-4.97	-7.06	-113.26	-7.06	-6.02	-120.00
置信区间 $\delta + A \times SR$ ($\mu\text{g/g}$)	11.75	1.12	3.70	19.56	11.02	0.11
相对误差 RE(%)	0.50	0.18	1.66	0.47	0.28	2.09

表 13-21. Zn 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物编号	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
认定值	267	390	493	162	210.0	330
代码	水 平					
01	276	387	485	154	207	339
	274	388	486	155	206	330
	265	391	491	166	194	338
	261	395	492	165	193	338
02	268	393	490	162	212	328
	266	387	496	162	212	332
	267	390	495	162	212	329
	266	391	492	162	212	330
03	266	398	498	163	218	396
	261	404	487	159	216	402
	261	400	494	161	220	384
	267	399	498	157	217	381
04	272	397	489	158	219	335
	275	394	483	160	226	337
	270	396	489	160	221	335

	272	391	490	161	229	337
05	270	416	503	163	203	348
	282	404	503	152	202	355
	272	415	503	154	210	350
	275	401	502	144	205	360
06	260	377	478	156	204	327
	260	380	488	154	205	331
	256	372	482	155	206	328
	268	382	491	156	211	333
07	270	392	498	159	211	343
	281	399	501	161	217	325
	269	400	494	159	208	339
	273	386	492	155	213	340
08	262	395	489	158	211	338
	265	391	485	159	218	345
	263	396	486	162	215	340
	258	392	487	163	216	350
09	258	402	496	155	205	388
	259	389	509	152	197	370
	261	394	502	158	217	384
	264	391	498	161	221	386

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算

表 13-22. Zn 统计分析结果

标准物质	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的数(p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (y) (μg/g)	267	394	493	158	211	349
标准值 (μg/g)	267	390	493	162	212	330
重复性标准差 (s _r) (μg/g)	4.48	4.63	4.75	4.35	4.41	4.57
重复性变异系数(%)	1.68	1.17	0.96	2.75	2.09	1.31
重复性限 (2.8×s _r)	12.5	13.0	13.3	12.2	12.3	12.8
再现性标准差 (s _R) (μg/g)	8.05	10.30	11.87	5.79	6.95	9.53
再现性变异系数(%)	3.02	2.61	2.41	3.66	3.30	2.73
再现性限 (2.8×s _R) (μg/g)	23	29	33	16	19	27
γ = s _R /s _r	1.555	2.006	1.826	1.129	1.839	3.917

A	0.686	0.673	0.677	0.714	0.677	0.659
*AS _R	4.57	6.23	4.94	3.16	5.55	15.30
测量方法偏倚 δ (μg/g)	0.03	3.75	-0.17	-3.58	1.77	18.64
置信区间 δ -A*SR (μg/g)	-4.54	-2.48	-5.11	-6.74	-3.78	-3.34
置信区间 δ +A*SR (μg/g)	4.60	9.98	4.78	-0.43	7.32	33.94
相对误差 RE(%)	0.01	0.96	0.03	2.21	0.84	5.65

2.2.3.4 方法重复性限与再现性限

精密度数据统计依据 GB/T6379.2/ISO5725-2:1994《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》中相关内容进行科克伦检验和格拉布斯检验。根据实验数量和样品水平数据及测量次数，输入相应的科克伦临界值和格拉布斯临界值，输入检测数据后进行计算，当数据为歧离值时该数据用“*”标识，当数据为离群值时该数据用“**”标识。6个水平样品本次精密度协作试验数全部通过科克伦检验（Cochron）和格拉布斯检验(Grubbs)。数据统计计算重复性限 r 和重复性标准差 s_r、再现性限 R 和再现性标准差 s_R。根据计算得到的重复性限 r 和重复性标准差 s_r、再现性限 R 和再现性标准差 s_R 进行精密度与水平 m 的关系计算得到精密度公式，见表 14。

表 14 方法的精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Al ₂ O ₃ (×10 ⁻²)	2.21~6.73	r=0.04284 + 0.2128 m	R=0.77m ^{0.6389}
CaO (×10 ⁻²)	0.98~13.86	r=0.03836+ 0.02324 m	R=0.1058m ^{0.4668}
MgO (×10 ⁻²)	2.88~19.40	r=0.09884 + 0.01344 m	R=0.14614m ^{0.2746}
K ₂ O (×10 ⁻²)	0.021~0.23	r=0.00196+ 0.06776 m	R=0.06468m ^{0.6885}
Na ₂ O (×10 ⁻²)	0.063~0.54	r=0.00756+ 0.03304 m	R=0.00574m ^{0.5996}
TiO ₂ (×10 ⁻²)	2.95~19.83	r=0.1016 + 0.0070 m	R=0.05712m ^{0.641}
MnO (×10 ⁻²)	0.24~0.62	r=0.00896 + 0.02744 m	R=0.04088m ^{0.4567}
Cr (×10 ⁻⁶)	47.4~4200	r=1.7822 + 0.03836 m	R=0.06776m ^{1.0496}
Sr (×10 ⁻⁶)	47~340	r=2.2582 + 0.02744 m	R=0.04844m ^{0.5996}
V (×10 ⁻⁶)	303~3300	r=3.5342 + 0.03304 m	R=0.03416m ^{1.077}
Zn (×10 ⁻⁶)	162~493	r=11.639 + 0.00336 m	R=0.65576m ^{0.6332}

其中：

重复性方差：
$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

实验室间方差：

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

再现性方差：

$$S_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

3、主要试验（或验证试验）的分析综述报告及技术经济论证

本标准方法具有样品制备操作简便、精密度和准确度高、检出限低、工作效率高、易于推广等特点，适合于大批量样品多元素的同时测定。

本标准方法的建立将填补国内现有钛铁矿样品中 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 、 Cr 、 Sr 、 Zn 和 V 元素量测定的标准方法空白，可以显著提高钛铁矿样品分析测试效率及分析结果的准确性与可靠性，为基础地质研究、地质矿产勘查、矿产开发、产品质量控制及综合利用等方面提供可靠的技术支撑，在地质、冶金、建材、化工等领域都有广阔的应用前景，将产生巨大的经济效益和社会效益。

4、采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况

目前国内没有钛铁矿化学分析标准方法。国外只查到澳大利亚的国家标准 AS 4614.1-1999（钛铁矿分析方法 第 1 部分：钛含量的确定 滴定法），没有查到钛铁矿中其它成分的分析标准方法。

本方法 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 敞开四酸溶矿法进行样品分解，ICP-AES 法同时测定 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 、 Cr 、 Sr 、 Zn 和 V 等多种成分，实现了样品的完全分解，样品制备操作简便，成本低廉，工作效率高，检出限低，易于推广，适合于大批量样品多元素的同时测定。

5、与有关的现行法律、法规和标准的关系

无

6、重大分歧意见的处理经过和依据

在本文件制定和征求专家意见过程中，未发生重大分歧意见。

7、标准作为强制性和推荐性标准的建议

建议本文件作为推荐性标准。

8、贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议岩矿测试、冶金分析等实验室在日常样品检测中尽可能采用，建议加大对标准宣传工作的力度，采取培训、研讨等相应措施，提高标准使用率，保证钛铁矿样品的分析测试质量。

9、废止现行有关标准的建议

无

10、其它应予说明的问题

参考文献

[1]王卿,回寒星,周长祥,等 ICP-AES 内标法测定钛铁矿中铜钴镍锰矾铬[J].山东国土资源,2012,28(5):33-36.

[2]王卿,赵伟,张会堂,等过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中铬磷钒[J].岩矿测试,2012,31(6):971-974.

- [3]王卿,回寒星,周长祥,等 ICP-AES 法测定钛铁矿中钾钠镁钡锶锌[J].山东国土资源,2013,29(10-11):100-102.
- [4]钟友强 ICP-OES 测定钛铁矿中 11 种杂质元素[J].煤炭与化工 2013,36(3):80-81,117
- [5]杨学字 ICP—AES 快速测定钛铁矿精粉中钛、铁、钒的含量[J].山东国土资源,2014,30(7):74-75,79
- [6]郑永凤,王玉清,ICP-AES 测定金红石、钛铁矿、钛铀矿中 13 元素[J].分析测试学报,1985,4(1):13-17.
- [7]朱跃华,冯勇亮,吕东海,张宁,朱智海.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钒钛铁矿中铁钛钒[J].岩矿测试,2012,31(2):258-262
- [8]袁家义,吕振生,姜云.射线荧光光谱熔融制样法测定钛铁矿中主次量组分[J].岩矿测试,2007,26(4):158—162
- [9]卜兆杰,王晓旋,黄建强,陶泽秀,寇德翔.粉末压片制样-X 射线荧光光谱(XRF)法测定钛铁矿中 TFe、TiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 的含量[J].中国无机分析化学,2018,8(1):17-20
- [10]朱忠平,李国会.熔融制样—X 射线荧光光谱法测定钛铁矿中主次组分[J].冶金分析 2013,33(6):32—36
- [11]罗明荣,陈文静.X 射线荧光光谱法测定还原钛铁矿中 11 种组分[J].冶金分析.2012(6)
- [12]李报厚,于中权,韩铠.微波炉消解 ICP、AA 测定钛铁矿中硅铝钙镁铁锰铜钴和镍[J].光谱学与光谱分析,1991,11(1):60-63
- [13]周晓东,张云梅.钛铁矿中钛的测定[J].理化检验(化学分册).2007(7)
- [14]史玉奎,房培菊.钛铁矿中钛和铁的联合测定[J].冶金分析.2010(03)
- [15]邱林友.钛铁矿中微量钒的分光光度法测定[J].河北冶金.1995(04)
- [16]周晓东,张云梅,李兰云.钛铁矿中钛含量的一种快速测定方法[J].云南冶金.2007(03)
- [18]周晓东,张云梅.钛铁矿常压微波消解溶样方法研究[J].冶金分析.2007(08)
- [19]陈敏.磷酸溶样重铬酸钾滴定法测定钛铁矿中全铁[J].新疆有色金属.2002(01)
- [20]黄雪生.重铬酸钾滴定法连续测定钛铁矿中二氧化钛及总铁[J].理化检验(化学分册).2001(03)
- [21]许孙曲.分光光度法和 ICP-AES 法测定钛铁矿中的钛[J].有色矿冶.1998(03)
- [22]刘冠龙,许俊鸿.重铬酸钾滴定法快速测定钛铁矿中钛铁含量[J].冶金分析.2012,(3):25-27

- [23]沈春春.等离子体发射光谱仪测定钛铁矿中钛含量[J].化工时刊.2016,30(04): 30-32
- [24] 杨佳,李奎,汤爱涛,潘复生.钦铁矿资源综合利用现状与发展[J].材料导报,2003,17(08):44-46
- [25]岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M].北京:地质出版社,2011: 176-179